



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 199 21 416 A 1

51 Int. Cl. 7:
C 08 F 279/02

21 Aktenzeichen: 199 21 416.6
22 Anmeldetag: 8. 5. 1999
43 Offenlegungstag: 16. 11. 2000

71 Anmelder:
Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 67663
Kaiserslautern, DE

72 Erfinder:
Papke, Nicolai, 67663 Kaiserslautern, DE;
Karger-Kocsis, József, 67663 Kaiserslautern, DE

56 Entgegenhaltungen:
DE 17 95 624 C3
EP 03 10 853 B1
EP 02 99 064 B1
EP 01 96 041 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung von Glycidyl-enthaltenden Nitril-Butadien-Polymeren, insbesondere Elastomeren

DE 199 21 416 A 1

DE 199 21 416 A 1

BEST AVAILABLE COPY

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung neuer Glycidyl-funktionalisierter Polymere auf Basis von Nitrilkautschuken.

Hintergrund der Erfindung

- 10 In zahlreichen Veröffentlichungen und Patenten finden funktionalisierte Elastomere und die Herstellung derselben Beschreibung. Epoxid-Funktionalitäten enthaltende Elastomere spielen in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle.

- Die gewünschte Funktionalisierung erfolgt dabei entweder durch geeignete Copolymerisation mit Epoxidenthaltenden Monomeren oder durch nachträgliches Aufpfropfen von Epoxid-enthaltenden Monomeren auf bereits bestehende ethylenische Polymere, wie Ethylen-Propylen-Copolymere (EPR), Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere (EPDM) oder
15 Ethylen- α -Olefin-Copolymere.

Anwendung finden diese Elastomere beispielsweise als Verträglichkeitsmacher in Polymerlegierungen oder Polymermischungen, meist im Zusammenhang mit polaren thermoplastischen Polymeren, wie Polyestern oder Polyamiden. Die Verbesserung der Schlagzähigkeit, der Kerbschlagzähigkeit und der Weiterreissfestigkeit dieser Thermoplaste sind häufig anvisierte Ziele der Entwicklungen auf diesem Gebiet.

- 20 In den Patenten US 3.886.227 vom 27. Mai 1975, US 4.026.967 vom 31. Mai 1977, EP 0 149 192 vom 20. Dezember 1984, 800.33 vom 21. November 1985, EP 0 274 744 vom 28. Dezember 1987, US 4.965.111 vom 23. Oktober 1990 als auch dem US Patent 5.008.342 vom 16. April 1991 werden unter anderem Methoden zur Funktionalisierung von EPDM als auch EPR beschrieben.

Keine der Erfindungen beschreibt die Anwendung der Glycidyl-Funktionalisierung auf Nitrilkautschuke.

- 25 Mitverantwortlich für diese Tatsache ist die langläufige und verbreitete Meinung, a priori polare Elastomermaterialien, wie Nitrilkautschuke, nicht nachträglich für die erforderlichen Anwendungsfelder polarer zu machen. Nicht berücksichtigt wird dabei, der mit der geeigneten Glycidyl-Funktionalisierung einhergehende weitere Vorteil, über die eingebrachten Glycidyl-Funktionen chemische Kopplungen zu Polymeren mit geeigneten funktionellen Gruppen, wie z. B. Carboxy-, Hydroxyl- oder Aminfunktionen, einzugehen.

- 30 Die vorliegende Erfindung hingegen ist auf Nitrilkautschuke, und deren spezielle Methodik mit Glycidyl-enthaltenden Monomeren funktionalisiert zu werden, gerichtet.

Offenbarung der Erfindung

- 35 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung neuer Glycidylfunktionalisierter Polymere auf Basis von Acrylnitril-Butadien-Polymeren insbesondere Elastomeren.

Klarer formuliert, umfassen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung neuer Glycidyl-funktionalisierter Elastomere auf Basis von Nitrilkautschuken, hergestellt durch Funktionalisierung während des Mischens in der geschmolzenen Polymerphase:

- 40 A. 40–99,95 Gewichtsanteil eines Polymeren X/Y/Z. Y repräsentiert in diesem Zusammenhang Einheiten basierend auf Butadienen oder anderen konjugierten Dienverbindungen und Z Einheiten basierend auf Acrylnitril oder anderen Alkennitrilverbindungen. Die Komponente X kann, muss aber nicht, vorhanden sein, bestehend aus Einheiten basierend auf Carboxyl-enthaltenden Verbindungen. Darüber hinausgehend, kann der Polymer X/Y/Z in nachträglich hydrierter Form vorliegen.

- 45 B. 0,05–50 Gewichtsanteil einer Komponente, die Glycidyl-enthaltende funktionelle Gruppen und radikalisch pfpfropfbare funktionelle Gruppen, wie Vinyl- oder Allyl-Funktionen enthält.

- C. 0–10 Gewichtsanteil einer Komponente, die thermisch oder auf eine andere Weise initiiert zu freien Radikalen zerfällt und damit eine radikalisch initiierte Pfpfropfungsreaktion der Glycidyl-enthaltenden monomeren Komponente auf den Elastomer bewirken kann.

Findet die Herstellung neuer Glycidyl-funktionalisierter Elastomere auf Basis von Nitrilkautschuken, hergestellt durch Funktionalisierung in Lösung statt, ist zu den in (A), (B), (C) genannten Komponenten noch die Komponente (D) zum Lösen verwendet:

- 55 D. Lösungsmittel, geeignet die unter (A), (B), (C) genannten Komponenten zu lösen.

Typische Beispiele für die in (A) erwähnten Polymere sind Acrylnitril-Butadien-Copolymere (NBR), hydrierte Acrylnitril-Butadien-Copolymere (HNBR), carboxylierte Acrylnitril-Butadien-Terpolymere (XNBR).

- 60 Typische Beispiele für die in (B) enthaltenen Glycidyl-enthaltenden Monomere sind Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylitaconat, Vinylglycidylether, Allylglycidylether, 2-Methylallylglycidylether und Styrol-p-glycidylether.

- Zum Einsatz im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Komponenten, die thermisch oder auf eine andere Weise initiiert zu freien Radikalen zerfallen und damit eine radikalisch initiierte Pfpfropfungsreaktion der Glycidyl-enthaltenden monomeren Komponente auf den Elastomer bewirken können sind, unter anderem peroxidische Verbindungen. Besonders erwähnt werden sollen dabei Diacylperoxide, wie z. B. Di(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Di(3,5,5-trimethylhexanoyl)peroxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Di(4-methylbenzoyl)peroxid, Dibenzoylperoxid als auch Peroxycarbonate, wie z. B. Di(2-ethylhexyl)peroxycarbonat, Dicyclohexyl-peroxydicarbonat, Di(4-tert-Butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Dimyristyl-peroxydicarbonat, dicetyl-peroxydicarbonat.

Des weiteren Perester, wie z. B. Di(2-neodecanoyl-peroxy-isopropyl)benzol, tert.-Amylperoxydecanoat, tert.-Butylperoxy-neodecanoat, tert.-Amylperoxy-pivalat, tert.-Butylperoxy-pivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-benzoat und Perketale, wie z. B. 1,1-Di(tert-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-di(tert-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Di(tert-butylperoxy)butan, n-Butyl-4,4-di(tert-butylperoxy)valerat, Ethyl-3,3-di(tert-butylperoxy)butyrat, 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxa-cyclononan und Perketale, wie z. B. 1,1-Di(tert-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Di(tert-butylperoxy)cyclohexan, 2,2-Di(tert-butylperoxy)butan, n-Butyl-4,4-di(tert-butylperoxy)valerat, Ethyl-3,3-di(tert-butylperoxy)butyrat, 3,3,6,6,9,9-hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxa-cyclononan.

Ebenso Dialkylperoxide, wie z. B. Dicumylperoxid, teil. Butylcumylperoxid, Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexin-3, Di(tert-butyl)peroxid und Ketonperoxide, wie z. B. Methylisobutylketonperoxid, Methylcyclohexanonperoxid, Acetylacetanperoxid, Cyclohexanonperoxid und Hydroperoxide, wie z. B. Cumolhydroperoxid, tert.-Amylhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid.

Beispiele

In den folgenden Beispielen sind die Angaben phr ("parts per hundred parts resin") auf eine gewichtsbezogene Mengenangabe bezogen und zwar in der Art, dass der Gewichtsanteil pro hundert Teile der Hauptkomponente (Polymer) bezogen wird.

Das Schmelzkneten erfolgt mit Hilfe von Knetapparaten, die Fachleuten bekannt sind, wie z. B. Innenmischer vom Typ eines Brabender®, Banbury®-Mischer, Walzen- und andere Kneten, Ein- oder Doppelschneckenextruder und verschiedene andere Extruder.

Konkret wurde in den Beispielen ein Innenmischer des Typs Brabender® Plasticorder PL 2000 mit online Drehmoment- und Temperaturmessung verwendet. Die Knetschaufeln sind stark scherend ausgewählt.

In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden folgende Acrylnitril-Butadien-Copolymere, hydrierte Acrylnitril-Butadien-Copolymere, carboxylierte Acrylnitril-Butadien-Terpolymere, Glycidyl-enthaltenden Verbindungen und Peroxide verwendet:

Acrylnitril-Butadien-Copolymer:

(1) Perbunan NT 3946 (NBR-1).

Komponente (X): nicht vorhanden; Komponente (Y): Acrylnitrilgehalt: $40,0 \pm 1,0$;

Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 37 ± 5 ,

Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

(2) Perbunan NT 2831 (NBR-2),

Komponente (X): nicht vorhanden; Komponente (Y): Acrylnitrilgehalt: $28,6 \pm 1,0$;

Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 30 ± 5 ,

Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

Hydriertes Acrylnitril-Butadien-Copolymer (HNBR):

(1) Therban XN 540 A,

Komponente (X): nicht vorhanden; Komponente (Y): Acrylnitrilgehalt: $34,0 \pm 1,0$;

Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 63 ± 7 ,

Restdoppelbindungsgehalt: max 0,9%,

Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

Carboxylierter Acrylnitril-Butadien-Copolymer (XNBR):

(1) Nipol 1072,

Komponente (Y): Acrylnitrilgehalt: 27,

Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 47 ± 7 ,

Komponente (X): Acrylsäure; Carboxylgruppengehalt: 0,075 ephr,

Zeon GmbH, Düsseldorf, Deutschland.

Glycidyl-enthaltende Verbindungen:

(1) Glycidylmethacrylat (GMA),

$C_6H_{10}O_2$; FW: 142,15; bp: 189°C,

Sigma-Aldrich-Chemie GmbH.

(2) Allylglycidylether (AGE)

$C_6H_{10}O_2$; FW: 114,14; bp: 154°C/760,

Sigma-Aldrich-Chemie GmbH.

Peroxide:

(1) Dicumylperoxid (DCP),

Perkadox BC,

Akzo Nobel Chemicals GmbH, Deutschland.

(2) 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan (Tri-101),

Trigonox 101,
Akzo Nobel Chemicals GmbH, Deutschland.
(3) 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Tri-29),
Trigonox 29 B90,
Akzo Nobel Chemicals GmbH, Deutschland.

Lösungsmittel:

(1) ortho-Dichlorbenzol (o-DCB),
Sigma-Aldrich-Chemie GmbH.

Von jeder Zusammensetzung wurden eine Mehrzahl von physikalischen Eigenschaften gemessen. Sofern nicht anders angegeben ist, wurden die Proben wie folgt untersucht:

Die Bestimmung des GMA Pfropfungsgrades wurde mittels FTIR Spektroskopie durchgeführt. Dabei wurde das Probenmaterial unter 120°C, 80 kN Druck, 4 Minuten zu Filmen von ca. 10 µm Dicke verpresst. Diese Filme wurden in Transmission in einem Nicolet P 510 FTIR Spektrometer vermessen und rechnerunterstützt ausgewertet. Die Bestimmung des GMA Pfropfungsgrades im Kautschuk erfolgte, indem definierte Mischungen aus (H,X)NBR-g-GMA und GMA-enthaltenden Polyethylene erstellt und vermessen wurden. Die Auswertung erfolgte dabei anhand charakteristischer Signalbanden in den Substanzen. Als charakteristische Banden wurden die wurde die CH₂-Rocking-Schwingung bei 721 cm⁻¹ für Ethyleneinheiten, die C-N-Streckschwingung bei ca. 2200 cm⁻¹ ausgewählt. Charakteristisch für das GMA wurde die C = O-Streckschwingung bei ~ 1720 cm⁻¹ definiert. Aus den integralen Absorptionen der charakteristischen Signale wurde der Quotient gebildet. Dieser konnte mittels vorher erstellter Eichmessungen von Materialien definierter, bekannter Zusammensetzung, quantitativ zugeordnet und damit der GMA-Pfropfungsgrad im Material bestimmt werden. Alle Bestimmungen wurden mittels quantitativer Elementaranalyse auf einem Perkin Elmer Elementary Analyser EA 240 verifiziert.

Zur Unterscheidung zwischen gepfropftem und homopolymerisiertem GMA wurden die Proben vor dem Verpressen zu FTIR-Filmen einer Reinigungsmethode unterzogen, die homopolymerisiertes als auch monomeres GMA von der Probe abzutrennen vermag. Die Bestimmung des Vernetzungsgrades der Proben wurde analog dem Standard ASTM D-3616 in siedendem p-Xylol durchgeführt. Dabei wurde nach Anwendung der Methode unlösliche Massenanteil des Materials mit der Masse des Ausgangsmaterials verglichen und der Gelgehalt der Probe ermittelt.

Beispiele 1-10

Der (H,X)NBR Polymer wurde bei 110°C und 20 Umdrehungen pro Minute (rpm) im Innenmischer knetend aufgeschmolzen. Eine vorher angefertigte Mischung aus Peroxid und Glycidyl-enthaltendem Monomer wurde portionsweise zudosiert und für kurze Zeit in der Schmelze homogen dispergiert. Die Pfropfungsreaktion des Glycidyl-enthaltenden Monomer wurde durch eine Drehzahlerhöhung und die damit einhergehende zusätzliche Wärmeentwicklung durch Scherbelastung der Probe initiiert, indem das zugesetzte Peroxid oberhalb einer gewissen Temperatur in freie Radikale zerfällt. Der Verlauf der Pfropfungsreaktion wurde anhand der Online-Drehmoment messend verfolgt. Die Reaktionen wurden nach Erreichen eines stabilen Drehmomentniveaus und einigen weiteren Augenblicken kneten abgebrochen. Das Material wurde aus der Knetkammer entfernt und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Der Gelgehalt wurde wie oben beschrieben ermittelt. Zur Ermittlung des GMA-Pfropfungsgrades wurden die Proben entsprechen der oben beschriebenen Methode aufgereinigt und analysiert.

Beispiel 11

Elastomer wurde bei 140°C und 20 Umdrehungen pro Minute (rpm) im Innenmischer knetend aufgeschmolzen. Das Glycidyl-enthaltende Monomer wird in die Schmelze portionsweise zudosiert und kurz homogenisiert. Die Pfropfungsreaktion des Glycidyl-enthaltenden Monomer wurde durch eine Erhöhung der Knetkammertemperatur, hervorgerufen durch elektrische Widerstandsheizelemente in den Kammerwänden und durch eine Drehzahlerhöhung und die damit einhergehende zusätzliche Wärmeentwicklung durch Scherbelastung der Probe initiiert. Zur Ermittlung des GMA-Pfropfungsgrades wurden die Proben entsprechen der oben beschriebenen Methode aufgereinigt und analysiert.

Beispiel 12

Die Reaktionen wurden in einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer unter ständigem Entgasen der Lösung mit Stickstoff durchgeführt. Säuberlich zerkleinerte Stücke des Elastomers wurden in o-Dichlorbenzol bei 140°C unter Rühren gelöst. Nachdem alles zugegebene Polymer sich gelöst hatte, wurde das GMA zugegeben. Zu dieser Lösung wurde der im selben Lösungsmittel gelöste Initiator zugegeben. Daraufhin wurde die Temperatur unter ständigem Rühren der Lösung durch externes Heizen auf ca. 160°C erhöht und die Pfropfungsreaktion initiiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung unter ständigem Rühren auf kaltes Aceton gegeben und das Polymer ausgefällt. Das Polymer wurde weiter in einer Soxhlett-Apparatur mit Aceton für ca. 8 Stunden extrahiert und anschließend im Vakuum-Trockenschrank bei 60°C über Nacht getrocknet.

Die Zusammensetzungen der Mischungen, die ermittelten GMA-Pfropfungsgrade und Gelgehalte sind in Tabelle 1 und Tabelle 2 gezeigt.

Erwähnenswert im Sinne der Erfindung ist, dass die Pfropfung vorzugsweise in der Schmelze durchzuführen ist. Dabei sind maximal niedrige Temperaturen, bei denen noch peroxidisch initiiert werden kann zu bevorzugen. Dadurch werden Verdampfungsverluste des Glycidyl-enthaltenden Monomeren reduziert.

Tabelle 1:

Probenname	Elastomer	Glycidyl- enthaltende Verbindung Zugabemenge [phr]	Peroxid	Peroxidmenge [phr]	Drehzahl- erhöhung [rpm]	Pfropfungsgrad [phr]	Gelgehalt [%]
Beispiel 1	NBR-1	GMA 0,05	Tri-29	0,005	55	0,01	1 ±1
Beispiel 2	NBR-1	GMA 15	Tri-29	0,5	55	7,5	8 ±2
Beispiel 3	NBR-1	GMA 15	Tri-29	1,0	55	7,6	15 ±2
Beispiel 4	NBR-1	GMA 50	Tri-29	10	55	16,8	87 ±12
Beispiel 5	NBR-1	GMA 15	Tri-101	0,5	55	7,2	19 ±2
Beispiel 6	NBR-1	GMA 15	DCP	0,5	50	6,8	22 ±3
Beispiel 7	NBR-1	AGE 15	Tri-29	0,5	55	3,2	38 ±10
Beispiel 8	NBR-2	GMA 15	Tri-101	0,5	55	7,3	19 ±4

Tabelle 2:

Probenname	Elastomer	Glycidyl- enthaltende Verbindung Zugabemenge [phr]	Peroxid	Peroxidmenge [phr]	Drehzahl- erhöhung [rpm]	Pfropfungsgrad [phr]	Gelgehalt [%]
Beispiel 9	HNBR	GMA 15	Tri-29	0,5	40	5,5	5 ±2
Beispiel 10	XNBR	GMA 15	Tri-29	0,5	50	2,0	17 ±3
Beispiel 11	NBR-2	GMA 15	-	-	65	3,2	55 ±7
Beispiel 12	NBR-2 in o-DCB	GMA 15	Tri-101 (flüssig)	1,0	-	8,0	5 ±3

1. Verfahren zur Herstellung Glycidyl-funktionalisierter Polymere, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Glycid-ent-
haltenden Monomeren in einer thermisch initiierten Reaktion auf ein Polymer des Aufbaus Y/Z, wobei Y in diesem
Zusammenhang Einheiten basierend auf Butadienen oder anderen konjugierten Dienverbindungen repräsentiert und
Z Einheiten basierend auf Acrylnitril oder anderen Alken-Nitrilverbindungen repräsentiert, die Fachleuten als NBR
Kautschuke bekannt sind, gepfropft werden. 5
2. Verfahren zur Herstellung Glycidyl-funktionalisierter Polymere entsprechend Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, dass die Polymere Y/Z nachträglich hydriert wurden, die Fachleuten als HNBR Kautschuke bekannt sind.
3. Verfahren zur Herstellung Glycidyl-funktionalisierter Polymere entsprechend Anspruch 1, dadurch gekenn- 10
zeichnet, dass die Polymere X/Y/Z aufgebaut sind aus Einheiten Y und Z entsprechend Anspruch 1 und zusätzlich
aus Einheiten basierend auf Acrylsäuren und/oder anderen Alken-Carbonsäuren, die Fachleuten als XNBR Kau-
tschuke bekannt sind.
4. Verfahren zur Herstellung Glycidyl-funktionalisierter Polymere entsprechend den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch 15
gekennzeichnet, dass die Glycidyl-Funktionalisierung während eines Mischvorgangs in der geschmolzenen Phase
stattfindet.
5. Verfahren zur Herstellung Glycidyl-funktionalisierter Polymere entsprechend den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Funktionalisierung nicht in der Schmelze, sondern in geeigneten Lösungsmitteln vorge-
nommen wird.
6. Verfahren zur Herstellung Glycidyl-funktionalisierter Polymere entsprechend den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch 20
gekennzeichnet, dass die Glycidyl-Funktionalisierung speziell durch thermisch initiierten Zerfall von Peroxiden ge-
startet wird.
7. Verfahren zur Herstellung Glycidyl-funktionalisierter Polymere entsprechend den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Glycidyl-Funktionalisierung speziell durch thermisch initiierten Zerfall von Peroxiden ge-
startet wird, deren Zerfallstemperatur im Bereich von 90°–130°C liegt, um Verdampfungsverluste des Glycidyl-ent- 25
haltenden Monomeren zu minimieren.
8. Verfahren zur Herstellung Glycidyl-funktionalisierter Polymere entsprechend den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Glycidyl-Funktionalisierung speziell durch thermisch initiierten Zerfall von 1,1-Bis(tert-
butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan gestartet wird.
9. Verfahren zur Herstellung Glycidyl-funktionalisierter Polymere entsprechend den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch 30
gekennzeichnet, dass die Glycidyl-Funktionalisierung rein thermisch initiiert, also ohne Anwendung von Peroxiden
gestartet wird.

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)